

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-024267

(43)Date of publication of application : 06.02.1985

(51)Int.Cl.

B23K 1/12
B23K 35/28
F28F 19/06

(21)Application number : 58-130636

(71)Applicant : FURUKAWA ALUM CO LTD
NIPPON RADIATOR CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.1983

(72)Inventor : KAWASE HIROSHI
MATSUOKA KEN
TATE KANTARO
WADA SHOJI

(54) PRODUCTION OF ALUMINUM HEAT EXCHANGER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an aluminum heat exchanger having excellent resistance to corrosion by depositing a specific amt. of Zn on the surface of an extruded Al tube having a specific compsn., combining the same with aluminum fins, coating a flux thereto and subjecting the assembly to brazing under specific conditions.

CONSTITUTION: Zn is deposited at 5W15g/m², more preferably 7W13g/m² by 2W4 times of chemical treatment on the surface of an extruded tube consisting of 0.15W0.5wt% Fe, 0.005W0.02wt% Cu and the balance pure Al of 99.3W99.7% purity. After such tube is combined with aluminum fins, a flux is coated at about ≤20g/m² thereto and the assembly is heated to about 580W620° C in an inert gas atmosphere and is brazed by using an Al-Si brazing material. The heat exchanger obtd. in such a way has remarkably improved resistance to heat and corrosion and has an extended lifetime.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—24267

⑤Int. Cl.⁴
B 23 K 1/12
35/28
F 28 F 19/06

識別記号

庁内整理番号
A 8315—4E
8315—4E
7380—3L

④公開 昭和60年(1985)2月6日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤アルミ製熱交換器の製造法

①特 願 昭58—130636

②出 願 昭58(1983)7月18日

⑦発 明 者 川瀬寛

日光市清滝桜ヶ丘町1番地古河
アルミニウム工業株式会社日光
工場内

⑦発 明 者 松岡建

小山市大字土塔560番地古河ア
ルミニウム工業株式会社小山工
場内

⑦発 明 者 館貫太郎

群馬県邑楽郡邑楽町新中野132
番地日本ラヂエーター株式会社
群馬工場内

⑦発 明 者 和田昭二

東京都中野区南台5丁目24番15
号日本ラヂエーター株式会社内
古河アルミニウム工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号

⑦出 願 人

⑦出 願 人

日本ラヂエーター株式会社
東京都中野区南台5丁目24番15
号

⑦代 理 人

弁理士 箕浦清

明 細 書

1. 発明の名称

アルミ製熱交換器の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) Fe 0.15~0.5wt%、Cu 0.005~0.02wt%、残留純度99.3~99.7wt%の純Alと不可避的不純物からなる押出チューブの表面に2~4回の化学処理によりZnを5~15g/m²析出させた後、アルミフィンと組合せてフラックスを塗布し、Al-Si系ろう材を用い、不活性ガス雰囲気中においてろう付けすることを特徴とするアルミ製熱交換器の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミ製熱交換器の製造法に関するもので、特に熱交換チューブの組成を制限すると共にZn析出処理方法を改善することによりアルミ製熱交換器の耐食性を向上せしめたものである。

一般にアルミ製熱交換器、例えば自動車用熱交換器は、第1図に示すように純Al又はAl-

Mn合金からなる扁平多孔の押出チューブ(1)を第2図に示すように蛇行状に成形し、チューブ(1)間にコルゲート状フィン(2)を取付け、フラックスろう付け法、真空ろう付け法、不活性ガスろう付け法により接合して造られている。フラックスろう付け法では、チューブにフラックスからZnの析出拡散が起り、これが犠牲陽性となってチューブの孔食を防止して全面腐食となるため、孔食がチューブを貫通するまでには相当の時間がかかる。しかしながら高価なフラックスを使用するためコスト高となるばかりか、残留フラックスは腐食の原因となるため洗浄を必要とし、その廃液処理が問題になっている。

最近洗浄処理を必要としない真空ろう付け法や不活性ガスろう付け法が開発され、広く用いられるようになった。しかしながら真空ろう付け法や不活性ガスろう付け法では、Znの析出拡散現象が起らないため、厳しい腐食環境では孔食を起し、短時間でチューブを貫通する欠点がある。これを改善するため、不活性ガスろう付け法において、

チューブ表面に予めZn置換メッキ（ジンケート処理）を施し、これをろう付け時に拡散させる方法が提案されている。また不活性ガスろう付け法では、弗化物系フラックス、例えばKF-A₂Fe₃、テトラフルオロアルミン酸カリウム（K₃A₂F₆）、ヘキサフルオロアルミン酸カリウム（K₃A₂F₆）などの混合物を少量用いても残渣を取り除く必要がないところから前記Zn置換メッキと併用してろう付けが行なわれるようになった。

しかるに純 A l (J I S 1100、1200、1050) や A l - M n 合金 (J I S 3003、3203) からなるチューブに Z n 置換メッキを行なうと、Z n 析出量のバラツキが大きく、Z n 析出量の調整が困難なため、実作業には適用できなかった。これを改善するため、チューブ表面を苛性ソーダでエッチングする方法や溶剤で脱脂する方法が試られたが、苛性ソーダでエッチングすると Z n 析出量が $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下と少なく、必要な析出量 ($10 \text{ g} / \text{m}^2$ 前後) を析出させようとすると、フクレ等の異常

析出を起し、また溶剤で脱脂すると、 $10g/m^2$ 前後の析出が得られるも、析出量のバラツキが大きく、これが管理できない欠点があった。又ジンケート処理の方法においても、1回の化学処理では、亜鉛の析出量がバラツキ不安定となる傾向があった。

本発明はこれに鑑み純Al、Al-Mn合金等の素材について、ジンケート処理、亜鉛の化学メッキ処理を行ない、Zn析出値のバラツキとその原因を調査し、バラツキの原因が素材の微量不純物や添加元素の値及びZn析出処理方法にあることを知見し、更に検討の結果Znの析出値を安定化させて耐食性を改善したアルミ製熱交換器の製造法を開発したもので、Fe 0.15~0.5wt%（以下wt%を単に%と略記）、Cu 0.005~0.02%、残留純度99.3~99.7%の純Alと不可避的不純物からなる押出チューブの表面に2~4回の化学処理により、Znを5~15g/m²析出させた後、アルミフィンと組合せてフラックスを塗布し、Al-Si系ろう材を用い、不活性ガス雰囲気中

においてろう付けすることを特徴とするものである。

即ち本発明者等は純AlやAl-Mn合金のZn置換メッキにおけるZn析出量のバラツキについて、その原因を調査した結果、特にMn、Fe、Cuの影響が大きく、Mnを添加するとZnの析出量が低下し、目標の10g/m²を析出させるためには処理時間を倍以上とする必要がある。一方処理時間を長くするとフクレなどの異常析出の原因となり、Al-Mn合金はZn置換メッキに適さない。また純Alの中でも微量のFe及びCuの影響が特に大きく、通常純AlはJIS規格により不純物の上限が規定されているが、実際に市販されている純Alの成分は第1表のごとくかなりのバラツキがあり、このような材料を用いてZn置換メッキを行なうと、Zn析出量に大きなバラツキを生じ、実験室的にはZn析出量のある程度制御することが可能でも、実作業では非常に困難であることを知見した。

		組 成 (質 量 %)							
	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	A	
JIS1100	規 格	Fe+Si ≤ 1.0	0.05 ~ 0.20	≤ 0.05	—	≤ 0.10	—	≥ 99.00	
	市販品の バラツキ	0.4 ~ 0.7	0.05 ~ 0.20	0.005 ~ 0.03	0.005 ~ 0.02	0 ~ 0.02	0.01 ~ 0.05	残	
JIS1200	規 格	Fe+Si ≤ 1.0	0.03	≤ 0.05	—	≤ 0.10	≤ 0.05	≥ 99.00	
	市販品の バラツキ	0.4 ~ 0.7	0.05 ~ 0.20	0.005 ~ 0.045	0.005 ~ 0.03	0.005 ~ 0.02	0.01 ~ 0.05	残	
JIS1050	規 格	≤ 0.40	≤ 0.25	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.03	≥ 99.50	
	市販品の バラツキ	0.23 ~ 0.35	0.04 ~ 0.09	0.001 ~ 0.045	0.002 ~ 0.015	0 ~ 0.013	0.005 ~ 0.03	残	

またZn析出処理は表面の微妙な変化によってZn析出量と均一性にバラツキが生じ、これを安定化させるためには、2～4回繰返し処理する方法が有効であることがわかった。

これ等の知見に基づき、更に検討を重ねた結果、押出チューブの組成をFe 0.15～0.5%、Cu 0.005～0.02%、残部純度99.3～99.7%の純Alと不可避免的不純物からなる組成とし、Zn置換メッキ処理を2～4回繰返して $10 \pm 5 \text{ g/m}^2$ の均一なZn析出を得たもので、これにアルミフィンを組合せてフラックスを塗布し、Al-Siろう材を用い、不活性ガス雰囲気中においてろう付けすることにより耐食性の優れたアルミ製熱交換器を得たものである。

本発明において押出チューブの組成を上記の如く限定したのは下記の理由によるものである。

Fe含有量を0.15～0.5%、Cu含有量を0.005～0.02%としたのは、Fe又はCuの何れかが下限未満ではZn析出量のバラツキが大きくなり、かつフクレ等の異常析出を起し易く、上限

- 7 -

析出させることが困難となり、コストも上昇するためである。Zn析出処理は2回～4回の処理によって $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、望ましくは $7 \sim 13 \text{ g/m}^2$ 析出させるもので、Zn析出量が 5 g/m^2 未満ではろう付け後に必要な犠牲陽極効果が得られず、析出量が 15 g/m^2 を越えるとZn濃度が高くなってZn拡散層の析出が早くなり、犠牲陽極効果が低下する。Zn析出処理としては化学メッキ法や電気メッキ法があるが、アルカリ性亜鉛酸ソーダによるジンケート処理を用いることが望ましく、処理に際してはチューブ表面を溶剤のみで脱脂処理すればよい。

このようにしてZnを析出処理した押出チューブにフィンを組合せ、その表面にフラックスを塗布しAl-Si系ろう材を用いて不活性ガス雰囲気中で $580 \sim 620^\circ\text{C}$ の温度に加熱してろう付けするか又はZn析出処理した押出チューブにAl-Si系ろう材をクラッドしたブレーシングシートからなるフィンを組合せ、その表面にフラックスを塗布して不活性ガス雰囲気中で $580 \sim 620^\circ\text{C}$ の

- 9 -

を越えるとZn析出量が少なく、析出量を $10 \pm 5 \text{ g/m}^2$ とすることが困難となり、ろう付けにより十分なZn拡散状態が得られず、孔食を完全に防止することができないためである。

またAl純度を99.3～99.7%としたのは、99.3%未満ではZn析出量が少なく、99.7%を越えるとZn析出量のバラツキが大きくなり、かつフクレ等の異常析出を起し易くなるためである。尚純Al中に含まれる不可避免的不純物としてのSiは0.15%以下に制限することが望ましい。又Mn、Mg、Zn、Cr、Ti等はそれぞれ0.01%以下に制限することが望ましい。

以上の組成からなる押出チューブの表面に、化学的処理によるZnの析出処理を2～4回繰返すのは、Znの析出の均一性を改善すると共にZnの析出量を安定化させ、ろう付け時のZn拡散効率を向上させるためで、1回の処理ではZn析出の均一性が悪く、ろう付け時のZnの拡散効率が劣り、4回を越えてZn析出処理しても、上記効果は飽和し、Zn析出量を 15 g/m^2 以下で均一に

- 8 -

温度に加熱してろう付けするものである。

不活性ガスとしてはAr、N₂等のガスが用いられるが、ガスのコストを考えるとN₂ガスが最も望ましい。フラックスの塗布量は 20 g/m^2 以下とすることが望ましく、これ以上塗布すると残渣フラックスの熱交換器への付着が顕著となり、外観上好ましくないばかりか、コルゲートフィン間で目詰りを起し、放熱性を低下しフラックスの使用量の増加は製造コストを高める原因となる。

なお、本発明法に使用するフラックスは、塩化物系又は弗化物系が適用されるが、フラックスの除去、洗浄が不要な弗化物系がコスト或いは公害の点で望ましい。

弗化物系フラックスとしては特公昭55-26949に開示されているごとく、フッ化カリウム(KF)とフッ化アルミニウム(AlF₃)の混合物で、望ましくはこれ等の錯体であるテトラフルオロアルミン酸カリウム(KAlF₄)とヘキサフルオロアルミン酸カリウム(K₃AlF₆)の混合物であり、通常水性スラリーの形で塗布する。この

- 10 -

ような混合物を得るためには正確な比率で AlF_3 と KF を溶解し、この混合物を冷却して適当な粒徑に粉碎し、これを水中に懸いスラリーの形で懸濁する。粒徑は通常 100メッシュ以下、望ましくは 150メッシュ以下、更に好ましくは 200メッシュ以下とする。また $KAlF_4$ と K_3AlF_6 を別々に製造し、これ等を所定の比率で混合してもよい。またこれ等に水を加えてスラリーとする際、必要に応じて少量の界面活性剤を加えるとよい。

以下本発明を実施例について詳細に説明する。

実施例(1)

第2表に示す組成の Al を溶製し、金型に鑄造して直径 180mm、長さ 400mm のピレットとし、これを 550℃ の温度に加熱し、500℃ の温度で押出加工して第1図に示す肉厚 1.0 mm、巾 30mm、高 5 mm の多孔押出チューブを作成した。これ等のチューブを第2図に示すように蛇行状に曲げ、トリクレンで脱脂した後、液が内部に入らないようにチューブの孔をテープで密閉し、先ず ZnO 50g / 巻、

$NaOH$ 370g / 巻からなる液温 25℃ のジンケート処理液中に2分間浸漬処理し、次に同じ組成と温度のジンケート処理液中に5分間浸漬処理し、チューブ表面に Zn を析出させた。

これ等について Zn 析出量を調べると共に、3003相当の芯材に4343相当のろう材を接合したプレージングシートからなる厚さ 0.16mm のコルゲートフィンを第2図に示すように組合せ、これを治具で固定して KF 45%、 AlF_3 55% からなる約

150メッシュのフラックスを懸濁させた水溶液中に浸漬し、乾燥したのち、これを N_2 ガス雰囲気中 600℃ の温度で5分間加熱してろう付けし、テストコアーを作製した。これについてキヤス試験と乾湿交互試験を行なって最大孔食深さを測定した。これ等の結果を第2表に併記した。

Zn 析出量は室温の 10% HNO_3 溶液中に1分間浸漬して Zn を溶出し、その前後の重量より求めた。またキヤス試験は 720時間行ない、乾湿交互試験は 5% $NaCl$ 溶液中に10分間浸漬した後、50℃ の温度で50分間乾燥することを1サイクルと

- 1 1 -

- 1 2 -

して1000サイクル行なった。

製造法	No	組成 (%)				Zn 析出量 (g / m ²)	最大孔食深さ (mm)	
		Fe	Cu	Mn	Al		キヤステスト	乾湿交互
本発明法	1	0.15	0.005	—	99.70	13	0.12	0.11
"	2	0.20	0.01	—	99.60	12	0.13	0.11
"	3	0.25	0.015	—	99.58	12	0.13	0.11
"	4	0.30	0.02	—	99.54	10	0.13	0.10
"	5	0.35	0.008	—	99.51	11	0.14	0.10
"	6	0.50	0.005	—	99.35	9	0.14	0.12
"	7	0.39	0.02	—	99.41	8	0.14	0.10
比較法	8	0.15	0.005	—	99.77	24	0.25	0.20
"	9	0.45	0.02	—	99.25	2	0.35	0.30
"	10	0.10	0.02	—	99.65	20	0.20	0.18
"	11	0.60	0.02	—	99.35	3	0.30	0.25
"	12	0.30	0.003	—	99.41	21	0.20	0.18
"	13	0.30	0.15	—	99.35	3	0.30	0.24
来法	14	0.65	0.15	—	99.00	2	0.41	0.31
(100相当)								
比	15	0.60	0.15	1.1	99.00	2	0.41	0.32
(3003相当)								

- 1 4 -

- 1 3 -

第2表から明らかなように本発明法(N o. 1 ~ N o. 7)はどれもZn析出量が8~13g/m²の範囲内にあり、何れもろう付け後の耐孔食性が優れていることが判る。

これに対しAl純度の高い比較法N o. 8、Fe含有量の少ない比較法N o. 10、Cu含有量の少ない比較法12ではどれもZn析出量が増大し、フクレ等の異常析出により、ろう付け時の加熱によるZn拡散が十分に寄与せず、耐孔食性が悪くなっている。またAl純度の低い比較法N o. 9、Fe含有量の多い比較法N o. 11、Cu含有量の多い比較法N o. 13、更に1100相当を用いた従来法N o. 14、3003相当を用いた従来法N o. 15ではどれもZnの析出量が減少し、ろう付け後の耐孔食性が悪いことが判る。

実施例(2)

Fe 0.3%、Cu 0.008%、Al純度99.6%の組成からなる押出チューブ(肉厚0.8mm)を実施例(1)と同様にして造り、第2図に示すように蛇行状に曲げ、トリクレンで脱脂した後、液が内

部に入らないようにチューブの孔をテープで密閉し、第3表に示すジンケート処理を行なってZnを析出せしめた。これ等についてZnの析出量と析出状態を調べると共に、実施例(1)と同様のブレージングシートからなる厚さ0.16mmのゴルゲートフィン(第2図に示すように組合せ、治具で固定して約150メッシュのKAlF₄フラックス水溶液中に浸漬させ、乾燥させたのち、これを実施例(1)と同様にしてろう付けし、実施例(1)と同様の耐食試験を行なった。これ等の結果を第3表に併記した。

尚ジンケート処理における第1段目はZn 0.50g/g、NaOH 370g/gからなる液温25℃の液中で1~2分間処理し、第2段~第4段目はZn 0.50g/g、NaOH 370g/gからなる液温25℃の液中で合計3~10分間処理した。またZn析出状態において析出が均一で良好なものを○印、やや不均一なものを△印、不均一なもの(異常析出したもの)を×印で示した。

- 15 -

- 16 -

第3表

製造法	N o.	ジンケート処理(分)				Zn析出量(g/m ²)	Zn析出状態	最大孔食深さ(mm)	
		1段目	2段目	3段目	4段目			キヤス試験	乾湿交互
本発明法	16	1.5	3	1	1	7	○	0.14	0.11
"	17	1.5	3	3	1	10	○	0.13	0.10
"	18	1.5	3	3	3	13	○	0.13	0.11
"	19	1	2	2	2	9	○	0.13	0.11
"	20	2	2	2	2	12	○	0.13	0.11
"	21	2	7	1	1	13	○	0.13	0.11
比較法	22	3	1	1	1	3	○	0.25	0.22
"	23	7	1	1	1	12	△	0.18	0.16
"	24	10	1	1	1	15	×	0.23	0.21

- 17 -

第3表から明らかなようにジンケート処理を2~4回繰返した本発明法N o. 16~N o. 21ではどれもZn析出量が7~13g/m²の範囲内にあり、析出状態も均一で犠牲腐蝕作用が十分に発揮され、耐孔食性が優れていることが判る。

これに対し、1回のジンケート処理による比較法N o. 22~N o. 24ではZn析出量が少なかったり、Znの析出状態も不均一になり易く拡散効率のバラツキが大きくなり、耐孔食性のバラツキも大きいことが判る。

実施例(3)

Fe 0.25%、Cu 0.01%、Al純度99.5%の組成からなる押出チューブ(肉厚1.0mm)を造り、実施例(1)と同様のZn析出処理により13g/m²のZnを析出せしめ、これを水洗後、実施例(1)と同様のブレージングシートからなる厚さ0.16mmのゴルゲートフィンと組合せ、治具で固定し、KAlF₄とK₃AlF₆の混合物[KF/AlF₃(重量比)45:55]からなる200メッシュ以下の微粉末を懸濁させた水性スラリー中に浸

- 18 -

漬し、フラックスを塗布し、乾燥させたのちN₂ガス雰囲気中 600℃の温度に加熱してろう付けを行なってコンデンサーを作製した。

このコンデンサーのチューブについてX線マイクロアナライザーを用いてZnの拡散状態を調べた。その結果を第4表に示す。尚拡散状態はランダムに5箇所について行なった。

第 4 表

試験箇所	表面Zn濃度 (%)	Zn拡散層の深さ (μm)
A	5.1	92
B	4.7	97
C	4.7	92
D	4.6	92
E	4.7	96

第4表から明らかなように本発明方法によればチューブ表面にZnが均一に析出し、ろう付けにより、ほぼ均一なZn拡散が得られることがわかる。

また前述の如く作製した本発明によるコンデン

- 19 -

サーと比較のため、亜鉛の析出処理を全く行なわなかったことを除いて同様に作製した比較コンデンサーについてキヤス試験(JIS H 8881)を1200時間行なった。その結果本発明により製造したコンデンサーチューブはキヤス試験による1200時間後も、ほとんど孔食が認められなかったのに対し、Zn置換メッキを全く施さないコンデンサーのチューブは600時間で孔食が貫通した。

このように本発明によれば、チューブ組成を制限すると共にジンケート処理を2～4回に分けて行なうことによりZn析出量を $10 \pm 5 g/m^2$ の範囲内に又析出状態も均一に十分管理することが可能となり、その後のろう付けにより犠牲陽極となるZn拡散層を形成し、ろう付け後の耐孔食性を著しく向上し、熱交換器としての耐用年数を向上し得る顕著な効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図はA製熱交換用チューブの一例を示す斜視図、第2図はA製熱交換器のコアーの一例を示す斜視図。

- 20 -

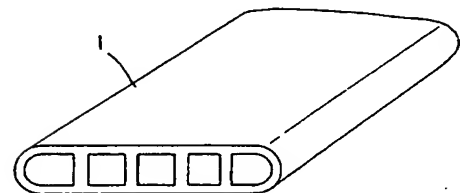
1. チューブ

2. フィン

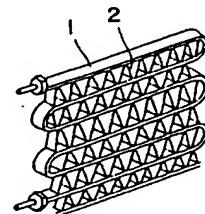
代理人 弁理士 賀 浦



第 1 図



第 2 図



- 21 -